

(12) NACH DEM VERTRETER ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

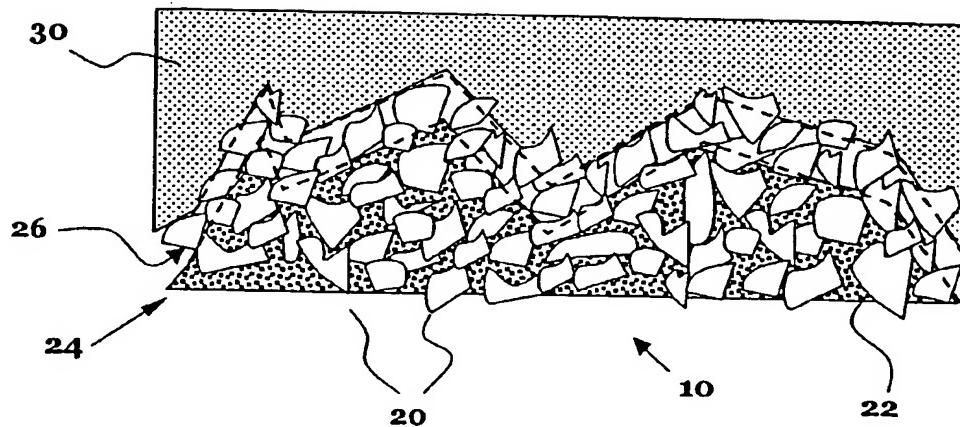
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/031437 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 16/02, 16/21, 30/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010735
- (22) Internationales Anmeldeatum: 26. September 2003 (26.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 45 300.4 27. September 2002 (27.09.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): CEMECON AG [DE/DE]; Adenauerstrasse 20B1, 52146 Würselen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GUSSONE, Joachim [DE/DE]; Nordhoffstrasse 25, 52074 Aachen (DE). FRANK, Martin [DE/DE]; An den Frauenbrüdern 6, 52064 Aachen (DE). BREIDT, Dirk [DE/DE]; Erkelenzer Strasse 86, 41844 Wegberg (DE).
- (74) Anwalt: WENZEL & KALKOFF; Flasskuhle 6, 58452 Witten (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PII, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATING METHOD AND COATED ELEMENT

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSVERFAßREN UND BESCHICHTETER KÖRPER



WO 2004/031437 A1

(57) Abstract: Disclosed are an element comprising a hard metal substrate (10) and a diamond layer (30), and a method for coating a hard metal substrate (10). Said hard metal substrate is provided with hard material particles (20) and surrounding binding material (22). The hard material particles (20) are surrounded by binding material (22) in a first area (24) comprising intact hard metal. The transition region of the first area (24) encompasses a deep profile having recesses (18) and elevations (16). The diamond layer (30) is braced with the substrate material (10) with the aid of said deep profile, portions of the diamond layer (30) being disposed deeper within the substrate (10) than elevations (16) of the first area (24). Said structure is obtained by means of a pretreatment process in which a hard metal substrate (10) is first subjected to selective etching in order to remove the binding material (22). A porous zone having a deep profile is formed. The hard material particles located within the porous zone (12) are removed by means of microbeams or a second, WC-selective etching step. A cobalt concentration on the surface is finally removed in a Co-selective etching step, and the substrate (10) is coated with a diamond layer by means of CVD.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Körper mit einem Hartmetall-Substrat (10) und einer Diamantschicht (30) sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines Hartmetall-Substrats (10). Das Hartmetall-Substrat weist Hartstoffpartikel (20) und umgebendes Bindermaterial (22) auf. In einem ersten Bereich (24) intakten Hartmetalls sind die Hartstoffpartikel (20) von Bindermaterial (22) umgeben. Der Übergangsbereich des ersten Bereich (24) weist ein Tiefenprofil mit Vertiefungen (18) und Erhebungen (16) auf. Hierdurch ist die Diamantschicht (30) mit dem Substratmaterial (10) verklammert, wobei Teile der Diamantschicht (30) tiefer im Substrat (10) angeordnet sind als Erhebungen (16) des ersten Bereichs (24). Dies wird mit einem Vorbehandlungsverfahren erzielt, bei dem ein Hartmetall-Substrat (10) zunächst einem selektiven Ätzschritt zur Entfernung des Bindermaterials (22) unterworfen wird. Es bildet sich eine poröse Zone mit einem Tiefenprofil. Die Hartstoffpartikel in der porösen Zone (12) werden entweder durch Mikrostrahlen entfernt, oder in einem zweiten, WC-selektiven Ätzschritt entfernt. Schliesslich wird mit einem Co-selektiven Ätzschritt eine Cobaltanreicherung auf der Oberfläche entfernt und das Substrat (10) mittels CVD mit einer Diamantschicht beschichtet.

## Beschichtungsverfahren und beschichteter Körper

5

Die Erfindung betrifft einen beschichteten Körper sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines Körpers.

Es ist bekannt, Körper oder Teile von Körpern mit einer Oberflächenbeschichtung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu versehen. Insbesondere für Werkzeuge ist es bekannt, Funktionsflächen mit einer Diamantschicht zu versehen. Ein bekanntes Verfahren ist hierbei das Aufbringen einer Diamantschicht mittels eines CVD (chemical vapor deposition) Prozesses. Ein solches Beschichtungsverfahren ist z.B. in WO 98/35071 beschrieben.

15

Beschichtete Körper umfassen ein Substratmaterial und eine darauf aufgebrachte Diamantschicht. Als Substratmaterial werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Hartmetalle und Cermets betrachtet, d.h. Sintermaterialien aus Hartstoffpartikeln und Bindermaterial, insbesondere mit WC-Körnern in einer Co-haltigen Matrix. Diamantbeschichtete Hartmetall- bzw. Cermet-Werkzeuge werden u.a. bei der Zerspanung eingesetzt. Dabei wirkt sich insbesondere die hohe Härte des Diamants positiv auf den Verschleißschutz des Werkzeugs auf.

Um eine gute Haftung der Diamant-Beschichtung auf dem Substrat zu erzielen sind verschiedene Vorbehandlungsmethoden bekannt.

Die US-A-6096377 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung eines Hartmetallsubstrats mit einer Diamantschicht. Das Verfahren umfaßt eine Vorbehandlung des Substrats mit einem WC-selektiven Ätzschritt sowie mit einem Co-selektiven Ätzschritt. Für das Aufbringen einer Diamantschicht wird eine Bekeimung mit Diamantpulver und eine anschließende Diamant-Beschichtung vorgeschlagen. Hierbei können angeblich der Co-selektive Ätzschritt, der WC-selektive Ätzschritt und der Bekeimungsschritt in beliebiger Reihenfolge vorgenommen werden.

35 In der DE 195 22 371 wird zum Aufbringen einer Diamantschicht auf ein Hartmetall-

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

Substrat zunächst ein Co-selektiver Ätzschritt mit anschließender Reinigung der geätzten Substratoberfläche, und dann ein WC-selektiver Ätzschritt mit anschließender Reinigung vorgeschlagen. Auf das so vorbereitete Hartmetallsubstrat wird mittels eines CVD-Verfahrens eine Diamantschicht aufgebracht.

5

Zu den beiden vorgenannten Druckschriften ist festzustellen, daß zwei-schrittige Vorbehandlungsverfahren mit zuerst einem Co-selektiven Ätzschritt und dann einem WC-selektiven Ätzschritt in vielen Fällen nicht zu einer ausreichenden Schichthaftung führen. Denn wenn im zweiten, WC-selektiven Ätzschritt eine vollständige Ätzung der an der 10 Oberfläche liegenden WC-Körner erfolgt, dann umfaßt anschließend die Oberfläche eine Co-Anreicherung, die eine gute Schichthaftung verhindert. Wird hingegen die WC-Ätzung nur teilweise durchgeführt, dann sind an der Oberfläche, d.h. im späteren Übergangsreich zwischen Substrat und Diamantschicht die WC-Körner an den Korngrenzen geätzt. Dann aber liegt kein intaktes WC-Gerüst vor, was zu reduzierter Schichthaftung und 15 mechanischer Festigkeit führt.

In der Wo 97/07264 ist ein Vorbehandlungsverfahren für die CVD-Diamantbeschichtung eines Hartmetalls beschrieben. Hier wird in einem ersten Schritt ein elektrochemisches Ätzen des Hartmetalls durchgeführt, wobei in einem Elektrolyt (z.B. 10% NaOH) das 20 Substrat als Anode geschaltet und elektrochemisch geätzt wird. In einem zweiten Schritt wird selektiv das Co-Bindermaterial geätzt. Schließlich wird in einem CVD-Verfahren eine Diamantschicht aufgebracht.

Die mit diesem oder vergleichbaren zwei-schrittigen Vorbehandlungsverfahren mit zunächst WC-Ätzung und dann Co-Ätzung erzielten Ergebnisse weisen für einige Anwendungen eine durchaus akzeptable Schichthaftung auf. Bei starken Beanspruchungen, insbesondere Scherbeanspruchungen und dynamischen Druckbeanspruchungen, reicht aber die mit dieser Vorbehandlung erzielte Festigkeit nicht aus.

30 Es ist Aufgabe der Erfindung, einen beschichteten Körper und ein Beschichtungsverfahren hierfür vorzuschlagen, wobei der Körper eine erhöhte Belastbarkeit bei verschiedenen mechanischen Belastungen aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Körper nach Anspruch 1 und die Verfahren nach den 35 Ansprüchen 9 und 14. Abhängige Ansprüche beziehen sich auf vorteilhafte Ausführungs-

formen der Erfindung.

Erfindungsgemäß wird eine spezielle Beschaffenheit des Übergangsbereiches zwischen dem Substratmaterial (Hartmetall oder Cermet) und der Diamantschicht vorgeschlagen. Zur 5 Erläuterung der Struktur soll der beschichtete Körper im Schnitt senkrecht zur Diamantschicht betrachtet werden, wobei für die Zwecke der Beschreibung davon ausgegangen wird, daß das Substrat unten und die Diamantschicht oben angeordnet ist. Dies dient allerdings lediglich der Anschaulichkeit und sollte hinsichtlich der Geometrie des Körpers und der Anordnung der Diamant-Beschichtung daran nicht einschränkend verstanden 10 werden.

Bei dem erfundungsgemäßen Körper ist zunächst ein erster Bereich intakten Substratmaterials vorgesehen. Unter intaktem Substratmaterial wird verstanden, daß Hartstoffpartikel in Bindermaterial eingebettet bzw. davon umgeben sind, und daß die Phasengrenzen der 15 Hartstoffpartikel intakt sind.

Über dem ersten Bereich ist die Diamantschicht angeordnet. Hierbei weist der Übergangsbereich des ersten Bereichs, d.h. die obere Begrenzungsfläche des ersten Bereichs, ein Tiefenprofil, d.h. eine Rauigkeit mit Vertiefungen und Erhebungen auf. Diese Vertiefungen und Erhebungen sind beispielsweise im Querschnitt sichtbar. Durch Einwachsen der 20 Diamantschicht in den Vertiefungen ist die Diamantschicht mit dem Substrat verklammert. Hierunter wird verstanden, daß es im Schnitt betrachtet Teile der Diamantschicht gibt, die tiefer im Substrat angeordnet sind als Erhebungen des ersten Substrat-Bereichs mit intaktem Substratmaterial, d.h. Hartstoffpartikeln und Bindermaterial.

25 Durch diese Verklammerung wird eine gute Haftung der Diamantschicht erzielt. Die Verzahnung bzw. Verklammerung führt dazu, daß Druck- und Scherbelastungen gut aufgenommen werden. Durch das Tiefenprofil im Übergangsbereich verteilen sich Druckbelastungen auf eine größere Fläche. Die Erhebungen bieten Scherkräften Widerstand.

30 Bei dem erfundungsgemäßen Körper ist bevorzugt, daß der Übergangsbereich, d.h. die Substratoberfläche, keine Schleiffehler aufweist, und daß sich im Übergangsbereich auch keine zertrümmerten Hartstoffpartikel befinden, wie sie beispielsweise durch Schleifen erzeugt werden. Zudem sollte die Oberfläche von schliffbedingter Porosität und schliffbedingten Binderanreicherungen frei sein.

Für die Schichthaftung ist es bevorzugt, daß im Übergangsbereich ausschließlich vollständig vom Bindermaterial befreite Oberflächen vorliegen, die der Diamantschicht zugewandt sind. Keinesfalls sollte eine Bindermaterialanreicherung vorliegen.

5

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist zwischen dem ersten Bereich und der Diamantschicht eine poröse Zone angeordnet, in der Hartstoffpartikel frei von Bindermaterial sind. Bevorzugt ist in der porösen Zone das Hartstoffpartikel-Gerüst intakt und nicht an den Korngrenzen durch Ätzung geschwächt. Auf die poröse Zone folgt dann die Diamantschicht. Aufgrund der Entfernung des Bindermaterials in der porösen Zone ergibt sich eine bessere Schichthaftung.

Hierbei ist zu beachten, daß eine zu dicke poröse Zone wiederum die Schichthaftung bzw. die Festigkeit des Übergangsbereiches schwächen kann. Es wird daher eine poröse Zone 15 geringer Dicke bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Dicken von 3 – 7 µm. Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist die mittlere Dicke  $d$  der porösen Zone kleiner oder gleich der maximalen Rauhtiefe  $R_{max}$ , bevorzugt auch der mittleren Rauhtiefe  $R_z$  des Übergangsbereiches. Dies führt zu einer guten Verklammerung, guten Haftung und hohen mechanischen Stabilität. Hierbei sind die maximale Rauhtiefe  $R_{max}$  und die mittlere 20 Rauhtiefe  $R_z$  im Schnittbild als mittleren bzw. maximalen Wert des Abstandes zwischen „Bergen“ und „Tälern“ zu schätzen.

Bei der in Anspruch 9 wiedergegebenen ersten Variante eines erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei einem Substratmaterial mit Hartstoffpartikeln und umgebendem Bindermaterial in einem ersten Schritt eine Bindermaterial-selektive Ätzung, in einem zweiten Schritt eine Hartstoff-selektive Ätzung, und in einem dritten Schritt eine Bindermaterial-selektive Ätzung durchgeführt. Das so vorbehandelte Substrat wird dann mit einer Diamantschicht beschichtet.

30 Hierbei wird bevorzugt im ersten Schritt in einer Randzone des Substrats das Bindermaterial entfernt. Diese Randzone weist bevorzugt ein Tiefenprofil auf. Im zweiten Schritt werden in der Randzone Hartstoffpartikel entfernt, so daß aus dem Ätztiefenprofil des ersten Schritts ein Oberflächenprofil mit Erhebungen und Vertiefungen entsteht. Die im ersten Ätzschritt freigelegten Hartstoffpartikel werden bevorzugt vollständig entfernt. 35 Durch das Ätzen der Hartstoffpartikel entsteht eine Bindermaterial-Anreicherung der

Oberfläche, die im dritten Schritt entfernt wird. Hierbei wird bevorzugt, daß die im dritten Schritt durchgeführte Ätzung eine geringere Ätztiefe hat als die im ersten Schritt durchgeführte Ätzung. Dies führt dazu, daß sich nur eine geringe poröse Zone auf der profilierten Oberfläche bildet. Auf einer solchen Struktur ergibt sich eine gute Haftung der darauf angebrachten Diamantschicht. Das Verfahren wird besonders für Hartmetalle mit WC-Hartstoffpartikeln und Co-haltigem Bindermaterial bevorzugt.

Bei der in Anspruch 14 wiedergegebenen zweiten Variante eines erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ebenso wie bei der ersten Variante eine selektive Ätzung des 10 Bindermaterials durchgeführt. Hierdurch wird bevorzugt eine poröse Randzone mit einem Tiefenprofil erzeugt, in dem das Bindermaterial entfernt ist. In einem darauffolgenden mechanischen Entfernungsschritt wird die so vorbehandelte Substratoberfläche in einem Strahlverfahren mit Strahlpartikeln behandelt. Bevorzugt handelt es sich um SiC-Partikel, die eine Korngröße von weniger als 100 µm, besser weniger als 70 µm und besonders 15 bevorzugt weniger als 30 µm aufweisen. Hierdurch werden Hartstoffpartikel an der Oberfläche entfernt, und zwar bevorzugt in der im ersten Schritt gebildeten porösen Randzone. Nach dem mechanischen Entfernungsschritt ergibt sich so eine Oberfläche, die ein Tiefenprofil mit Erhöhungen und Vertiefungen aufweist. Diese Oberfläche kann, bevorzugt nach einem Reinigungsschritt, direkt zum Aufbringen einer Diamantschicht verwendet werden, 20 da durch das Strahlverfahren keine haftungsverringernden Anreicherungen von Bindermaterial an der Oberfläche auftreten. Hierbei kann auch nach dem Strahlen eine poröse Zone geringer Tiefe verbleiben. Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung kann es vorgesehen sein, die Tiefe der porösen Zone durch einen Bindermaterial-selektiven Ätzschritt zu vergrößern, um die Haftung zu verbessern.

25 Die erfindungsgemäß betrachteten Substratmaterialien sind Hartmetalle oder Cermets mit gesinterten Hartstoffpartikeln und Bindermaterial. Als Bindermaterialien können beispielsweise Co, Ni, Fe verwendet werden, als Hartstoffe beispielsweise WC, TiC, TaC, NbC. Das für den erfindungsgemäßen Körper und die erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt 30 verwendete Substratmaterial ist ein Hartmetall mit gesinterten WC-Hartstoffpartikeln und Co-haltigem Bindermaterial. Besonders bevorzugt werden Materialien mit Co-Ni-Fe-Binder. Hierbei beträgt bevorzugt der Co-Gehalt 0,1 – 20%, bevorzugt 3 – 12%, besser 6 – 12%, besonders bevorzugt 10 – 12%. Besondere Vorteile ergeben sich bei gegenüber Schlagbeanspruchung robusten Substrat-Materialien mit Co-Gehalten über 6%. Zudem wird bei 35 feinkörnigen Hartmetallen bevorzugt, daß diese auch Chrom und Vanadium aufweisen.

- Als Substratmaterial können prinzipiell auch Grob- (Korngröße 2,5 – 6 µm), Mittelkornsorten (Korngröße 1,3 – 2,5 µm) und Feinkornsorten (0,8 – 1,3 µm) von Hartmetallen verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Feinstkornsorten (0,5 – 0,8 µm Korngröße) und Ultrafeinkornsorten (Korngröße 0,2 – 0,5 µm). Feinst- und Ultrafeinkornsorten zeichnen sich durch hohe Härte und Biegebruchfestigkeit aus.
- Das Tiefenprofil des ersten Bereichs weist gemäß einer Weiterbildung eine mittlere Rauhtiefe Rz von 1 – 20 µm auf, bevorzugt 2 – 10 µm. Besonders bevorzugt wird eine mittlere Rauhtiefe Rz von 3 – 7 µm. Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist die mittlere Rauhtiefe Rz des Tiefenprofils größer als die Korngröße des Hartmetall-Substrats. Besonders bei Feinst- und Ultrafeinkornsorten wird bevorzugt, daß Rz sogar mehr als das fünffache, weiter bevorzugt mehr als das zehnfache der Korngröße beträgt.
- Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wird nach einer Weiterbildung im ersten Ätzschritt eine mittlere Ätztiefe von 1 bis 20 µm zu erzielt. Bevorzugt wird eine Ätztiefe von 2 bis 10 µm, besonders bevorzugt 3 bis 7 µm. Bei dem ersten Schritt dringt die Säure unterschiedlich schnell in den oberflächennahen Bereich des Substrates ein, so daß eine poröse Randzone entsteht, die ein Tiefenprofil aufweist. Durch die Ätzung wird so die Rauigkeit des Übergangsbereiches vorbestimmt. Dabei bestimmt die maximale Eindringtiefe der Säure den Rauigkeitswert Rmax und die Ätztfiefenvarianz den Rz und den Ra-Wert. Die Eindringtiefe (und damit insbesondere der Wert Rmax) kann beeinflußt werden durch geeignete Wahl der Säure und Einstellung der Ätzzeit. Die Werte Ra und Rz werden bevorzugt ebenfalls durch die Wahl der Säure, und insbesondere von deren Verdünnungsgrad beeinflußt. Bei elektrochemischen Verfahren können die Parameter auch durch Wahl der elektrischen Parameter eingestellt werden.
- Für die im ersten Schritt durchgeführte Ätzung können prinzipiell alle Säuren verwendet werden, die das Bindematerial, insbesondere Cobalt ätzen. Besonders bevorzugt werden elektrochemische Ätzmethoden mit Gleich- oder Wechselstrom mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ebenso bevorzugt werden elektrochemische Ätzmethoden mit verdünntem HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösungen. Für die Ätzung kann zudem HNO<sub>3</sub> sowie bevorzugt Mischungen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HCl/HNO<sub>3</sub> verwendet werden.
- In dem in der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführten zweiten

Ätzschritt werden Hartstoff-Partikel, insbesondere Wolframcarbid-Körner geätzt. Hierfür können Chemikalien verwendet werden, die selektiv WC ätzen. Die entsprechende Behandlung ist möglich mit Blutlaugensalz/Lauge-Mischungen, bevorzugt Kaliumpermanganat/Lauge-Mischungen. Besonders bevorzugt werden elektrochemische Verfahren mit Lauge-Mischungen, beispielsweise aus Natronlauge, Kalilauge und/oder Natriumcarbonat.

Bei der ersten Variante sowie optional auch bei der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein dritter, Co-Selektiver Ätzschritt durchgeführt. Der dritte Ätzschritt wird bevorzugt als elektrochemisches Ätzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure durchgeführt. Hierbei wird an der Oberfläche des durch der ersten beide Schritte bereits profilierten Substrats eine poröse Zone erzeugt, in der das Bindermaterial entfernt ist. Diese poröse Zone ist bevorzugt von geringer Dicke.

Bevorzugt erfolgt die Beschichtung mittels eines CVD-Verfahrens. Hierbei wächst der Diamant auf der erzeugten Oberfläche. Aufgrund des Tiefenprofils des vorbehandelten Substrats ergibt sich eine ausgezeichnete Verklammerung zwischen Diamantschicht und Substrat.

Hierbei ist die durch das Vorbehandlungsverfahren hergestellte Rauigkeit prinzipiell nicht von der Substratkorngröße abhängig. Denn die Rauigkeit wird durch das im ersten Ätzschritt erzielte Tiefenprofil erzeugt. Eine ausgezeichnete Verklammerung zwischen Diamantschicht und Substrat ist auf diese Weise auch bei Feinst- und Ultrafeinkornsorten möglich.

Nachfolgend werden Ausführungsformen anhand von Zeichnungen näher beschrieben. In den Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1 einen Querschnitt durch ein Hartmetallsubstrat mit einer porösen Zone;
- Fig. 2 einen Querschnitt durch ein Hartmetallsubstrat mit einer profilierten Oberfläche;
- Fig. 3 eine symbolische Darstellung eines Querschnitts durch einen Körper mit einem Substrat und einer Diamantschicht;
- Fig. 4 eine symbolische Darstellung des Tiefenprofils aus Fig. 3;
- Fig. 4a eine Prinzipskizze zur Ermittlung von Rauigkeitskennwerten;
- Fig. 5 einen Querschnitt durch einen diamantbeschichteten Körper;
- Fig. 5a eine Vergrößerung des Bereiches A aus Fig. 5;

- Fig. 6 eine symbolische Darstellung des Angriffs von Druckbelastungen auf das Profil eines Übergangsbereiches;
- Fig. 7 eine symbolische Darstellung des Angriffs von Scherbelastungen auf das Tiefenprofil eines Übergangsbereiches;
- 5 Fig. 8 eine symbolische Darstellung des Profils eines Übergangsbereiches bei einem Grobkorn-Hartmetall;
- Fig. 9 eine symbolische Darstellung des Profils eines Übergangsbereiches bei einem Feinkorn-Hartmetall.
- 10 Ein Werkzeug aus einem Hartmetall soll mit einer Diamantschicht beschichtet werden. Bei dem Werkzeugmaterial (Substrat) 10 handelt es sich um eine Feinstkornsorte mit WC-Partikeln in der Größenordnung von 0,5 bis 0,8 µm und einen Co-Binder mit 10 % Co.
- Vor dem Aufbringen der Diamantschicht wird das Substrat 10 vorbehandelt. Hierbei wird
- 15 an dem Substrat 10 zunächst ein erster Ätzschritt durchgeführt, mit dem an der Oberfläche eine poröse Zone 12 erzeugt wird, in der das Bindermaterial vollständig entfernt wurde. Die poröse Zone 12 weist ein Tiefenprofil auf, das durch die in Fig. 1 dargestellte Begrenzungslinie 14 gegeben ist. Hierbei ist die verwendete Säure an unterschiedlichen Stellen des Substrats 10 unterschiedlich tief in die Oberfläche eingedrungen. Die poröse Zone 12 weist
- 20 eine maximale Ätztiefe von 6 µm auf.
- In einem zweiten Schritt werden nun die WC-Körner in der porösen Zone 12 vollständig entfernt. Hierbei wird das Substrat mit KMNO<sub>4</sub>/NaOH (100 g/l, 100 g/l) geätzt. Hierdurch wird innerhalb der porösen Zone 12 Wolframcarbid entfernt. Es ergibt sich eine Oberflächenstruktur wie in der Schnittansicht von Fig. 2 sichtbar. Die Oberfläche des Substrats 10 ist rauh mit einer Anzahl von Erhebungen 16 und Vertiefungen 18. Das entstandene Oberflächenprofil entspricht dem Profil der porösen Zone aus Fig. 1, und damit dem Ätzprofil des ersten Ätzschritts.
- 25 Durch die Entfernung des Wolframcarbids liegt nach Durchführung des zweiten Ätzschritts an der Oberfläche eine Cobaltanreicherung vor, die hier Cobaltschwamm genannt wird. Der Cobaltschwamm wird in einem dritten Schritt elektrochemisch mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Der dritte Ätzschritt mit konzentrierter Schwefelsäure wird so durchgeführt, daß vor allem der Cobaltschwamm entfernt wird, und eine poröse Zone (d.h. ein
- 30 Oberflächen-Bereich, in dem das Bindermaterial entfernt wurde) von nur geringer Tiefe

entsteht. In dem Beispiel ist die Ätztiefe durch die Verdünnung der Schwefelsäure einstellbar. Die Behandlungsdauer ist für die Ätztiefe von geringer Bedeutung, da sich eine Passivierungsschicht bildet, sobald Cobalt vollständig an der Oberfläche entfernt wurde.

- 5 Dies ist in einer symbolischen Darstellung in Fig. 3 gezeigt. Das Substrat 10 umfaßt WC-Hartstoffpartikel 20 und Bindermaterial 22. Die WC-Körner bilden ein WC-Gerüst. In einem unteren, ersten Bereich 24 ist das Hartmetallsubstrat intakt, d.h. WC-Körner sind von Bindermaterial umgeben. Über dem ersten Bereich 24 folgt eine poröse Zone 26. In der porösen Zone 26 sind WC-Körner 20 nicht vom Bindermaterial umschlossen.

10

Es sei darauf hingewiesen, daß die symbolische Darstellung in Fig. 3 der Anschaulichkeit dienen soll und nicht maßstabsgerecht ist.

- 15 Oberhalb der porösen Zone 26 schließlich folgt eine Diamantschicht 30. Die Diamantschicht 30 wird nach Abschluß der Vorbehandlung auf der vorbehandelten Substratoberfläche aufgebracht. Dies erfolgt mittels eines bekannten CVD-Verfahrens, wie es beispielsweise in der WO 98/35071 beschrieben ist, bei dem in einer Wasserstoffatmosphäre CH<sub>4</sub> zugeführt und an drahtförmigen Heizelementen aktiviert wird, so daß sich bei einer Substrattemperatur von ca. 850 °C eine Diamantschicht auf dem Substrat bildet.

20

Wie in Fig. 3 dargestellt ist in der porösen Zone 26 das Bindermaterial 22 entfernt und behindert daher nicht die Haftung der Diamantschicht 30 auf dem Substrat 10.

- 25 In Fig. 4 ist in einer ebenfalls symbolischen Darstellung der Übergangsbereich zwischen Substrat 10 und Diamantschicht 30 gezeigt. Hierbei sind von den entsprechenden Bereichen in Fig. 3 die Randlinien des ersten Bereichs 24, der porösen Zone 26 und der Diamantschicht 30 gestrichelt dargestellt. An dieser Darstellungen sollen bevorzugte Eigenschaften des Übergangsbereiches erläutert werden.

- 30 Die poröse Zone 26 weist eine mittlere Dicke auf, die hier als d bezeichnet werden soll. Die Oberfläche des ersten Bereichs 24 weist ein Oberflächenprofil mit Erhöhungen 16 und Vertiefungen 18 auf. Der in vertikaler Richtung gemessene Abstand zwischen einer Erhöhung 16 und einer Vertiefung 18 wird hier mit R bezeichnet.

- 35 Die Rauhigkeitskennwerte Ra, Rmax, Rz sind für Oberflächen definiert und werden i.A. mit

10

Tastverfahren gemessen. Für die hier betrachteten beschichteten Körper wird eine Bestimmung der Werte am Querschnitt vorgenommen. Die Bestimmung erfolgt nach DIN EN ISO 4287, indem die langwelligen Anteile, die der äußereren Form des Körpers zuzurechnen sind, nicht betrachtet werden. Von dem verbleibenden Profil werden fünf Teilstrecken betrachtet, wie in Fig. 4 a gezeigt. Für jede Teilstrecke wird die Einzelrauhtiefe als Summe aus der Höhe der höchsten Profilspitze und der Tiefe der größten Vertiefung innerhalb der Teilstrecke ermittelt. Hieraus wird die mittlere Rauhtiefe  $R_z$  ermittelt als arithmetischer Mittelwert der Einzelrauhtiefen, und die maximale Rauhtiefe  $R_{max}$  als größte Einzelrauhtiefe der Meßstrecke.

10

Für den Übergangsbereich ist es nun bevorzugt, daß die mittlere Dicke  $d$  der porösen Zone 26 gleich oder kleiner ist als der maximale Abstand zwischen Erhöhungen und Vertiefungen, d.h. der  $R_{max}$ -Wert. Dann nämlich ergibt sich wie in Fig. 3 gezeigt eine gute Verklammerung der Diamantschicht 30 mit dem Substrat 10. Hierbei sind Teile der Diamantschicht 30 (wie im Beispiel von Fig. 4 beispielsweise eine untere Spitze 32) tiefer angeordnet als Erhebungen des ersten Bereichs (in Fig. 4 beispielsweise die Erhebung 16). Weiter bevorzugt ist  $d$  auch kleiner oder gleich dem mittleren Rauhtiefenwert  $R_z$ .

Fig. 5 zeigt das Substrat 10 aus Fig. 2 mit einer darauf aufgebrachten Diamantschicht. Es 20 ist sichtbar, daß der Übergangsbereich ein Tiefenprofil mit Erhöhungen und Vertiefungen aufweist. Fig. 5a zeigt eine Vergrößerung des Bereichs A aus Fig. 5. Hier ist deutlich die Verklammerung der Diamantschicht 30 mit dem Substrat 10 erkennbar.

Bei dem oben erläuterten Vorbehandlungsverfahren ist die Morphologie des Übergangsbereiches unabhängig von der Korngröße des verwendeten Hartmetalls. Die Rauigkeit des Übergangsbereiches wird durch den ersten Ätzschritt bestimmt. Daher ist für Hartmetalle mit verschiedenen Korngrößen dieselbe Oberflächenmorphologie erzielbar. Dies ist in Fig. 8 und Fig. 9 symbolisch dargestellt, wo dasselbe Tiefenprofil bei unterschiedlichen Korngrößen erreicht wird.

30

Durch die oben beschriebene Verklammerung der Diamantschicht 30 mit dem Substrat 10 wird eine besonders gute Schichthaftung erzielt. Die Schichthaftung ist auch insbesondere robust gegenüber dynamischen Druckbeanspruchungen und Scherbeanspruchungen. Wie in der symbolischen Darstellung von Fig. 6 ersichtlich, verteilen sich Druckbeanspruchungen 35 aufgrund der Oberflächenrauigkeit auf eine größere Fläche und können daher besser

von der Diamantschicht 30 auf das Substrat 10 übertragen werden. Bei Scherbeanspruchungen bietet die Verklammerung mit Erhebungen und Vertiefungen der Diamantschicht einen guten Halt am Substrat 10.

- 5 Während das oben beschriebene Ausführungsbeispiel als Vorbehandlungsverfahren ein dreistufiges Ätzverfahren vorsieht, werden in einem alternativen Verfahren der zweite und eventuell auch der dritte Ätzschritt durch einen mechanischen Entfernungsschritt ersetzt.

- Nach Durchführung des ersten Ätzschritts und Erzeugung einer porösen Zone 12 mit einem  
10 Tiefenprofil (vgl. Fig. 1), wird das zu beschichtende Substrat mit SiC-Partikeln mikrogestrahlt. Hierdurch werden in der porösen Zone 12 WC-Partikel entfernt. Es entsteht eine rauhe Oberfläche mit sehr geringer Porosität. Die so erzeugte Oberfläche i.A. weist keine Co-Anreicherung auf, so daß es möglich ist, ohne weiteren Co-selektiven Ätzschritt die Beschichtung durchzuführen. Allerdings ist i.A. eine vorherige Reinigung des Substrats  
15 sinnvoll, z.B. in einem Ultraschall-Bad.

Bei dem alternativen Verfahren kann auch nach dem Strahlen ein weiterer Bindermaterialselektiver Ätzschritt zur Vergrößerung der porösen Zone an der Oberfläche erfolgen.

- 20 Die Vorbehandlung und anschließende Beschichtung eines Körpers erfolgt für ein Werkzeug bevorzugt nur im Funktionsbereich, d.h. beispielsweise bei einem Schneidwerkzeug im Bereich der Schneide.

Nachfolgend sollen noch einige detaillierte Anwendungsbeispiele erläutert werden.  
25

#### 1. Beispiel

Ein Fräswerkzeug (Durchmesser 10 mm) aus grobkörnigem Hartmetall (Korngröße 3µm) mit einem Cobaltgehalt von 6% soll beschichtet werden.

- 30 Im ersten Schritt wird der Funktionsbereich des Werkzeugs (30 mm Eintauchtiefe) in verdünnter HCl (3 %) 2 min. bei einer Stromstärke von 0,1 A elektrochemisch geätzt. Es entsteht eine poröse Zone mit einer maximalen Ätztiefe von 6µm.

- In der zweiten Ätzstufe wird der Funktionsbereich des Werkzeugs mit KMNO<sub>4</sub>/NaOH  
35 (100g/l/100g/l, 30 min, 50°C) geätzt. Durch Ätzung wird das Wolframcabit in der po-

rösen Zone vollständig entfernt, bis schließlich eine Cobaltanreicherung an der Oberfläche vorliegt.

- Dieser Cobaltschwamm wird in der dritten Stufe elektrochemisch mit konzentrierter
- 5 Schwefelsäure (98 %, 3 A, 3 min.) entfernt. Durch die konzentrierte Schwefelsäure wird nur die Cobaltanreicherung entfernt; es entsteht eine poröse Zone von nur sehr geringer Dicke.

- Das so vorbehandelte Substrat wird nach einem Reinigungsschritt in einem CVD-Prozeß
- 10 mit einer 10 µm dicken Diamantschicht beschichtet.

## 2. Beispiel

Ein Werkzeug (Fräser, Durchmesser 10 mm) aus ultrafeinkörnigem Hartmetall (Korngröße 0,4 µm) mit einem Cobaltgehalt von 10 % soll beschichtet werden.

- 15 Das Werkzeug wird im ersten Schritt in HNO<sub>3</sub> (25 %, 3 min.) geätzt. Es entsteht eine poröse Zone mit einer maximalen Ätztiefe von 10 µm.

- Im zweiten Schritt wird nur der Funktionsbereich geätzt. In dieser Ätzung wird das
- 20 Wolframcarbid der porösen Zone mit KMNO<sub>4</sub>/NaOH (100g/l/100g/l, 30 min., 50°C) entfernt. Durch Ätzung des Wolframcarbides wird die poröse Zone entfernt.

- Der an der Oberfläche gebildete Cobaltschwamm wird im dritten Schritt entfernt. Durch
- 25 verdünnte Salzsäure (3 %, 0,1 A, 5 min.) wird die Cobaltanreicherung elektrochemisch entfernt und es entsteht eine poröse Zone von ca. 6 µm.

Das Substrat wird danach im CVD-Prozeß mit einer Diamantschicht einer Dicke von 6 µm beschichtet.

## 3. Beispiel

Ein Werkzeug aus feinkörnigem Hartmetall (Korngröße 1 µm) mit einem Cobaltgehalt von 10 % wird im ersten Schritt mit HNO<sub>3</sub> (25 %, 3 min.) geätzt. Es entsteht eine poröse Zone mit einer maximalen Ätztiefe von 6 µm.

- 35 Danach wird der Funktionsbereich des Werkzeugs mit SiC mikrogestrahlt, bis die frei-

13

gelegten WC-Körner der porösen Zone entfernt sind. Es entsteht eine WC-raue Oberfläche mit sehr geringer Porosität, die nach einem intensiven Reinigungsschritt mit Ultraschall-Behandlung in einem Ethanol-Bad mit einer 8 µm dicken Diamantschicht beschichtet wird.

5

**Ansprüche**

5

## 1. Körper mit

- einem Substrat (10) aus einem Hartmetall oder Cermet, bestehend aus Hartstoffpartikeln (20) und Bindermaterial (22)
- und einer Diamantschicht (30),
- 10 - wobei die Diamantschicht (30) über einem ersten Bereich (24) intakten Substratmaterials angeordnet ist, in dem Hartstoffpartikel (20) von Bindermaterial (22) umgeben sind,

dadurch gekennzeichnet, daß

15

- der der Diamantschicht (30) zugewandte Übergangsbereich des ersten Bereiches (24) ein Tiefenprofil mit Vertiefungen (18) und Erhebungen (16) aufweist,
- wobei die Diamantschicht (30) mit dem Substratmaterial (10) verklammert ist, so daß Teile (32) der Diamantschicht (30) tiefer im Substrat (10) angeordnet sind als Erhebungen (16) des ersten Bereichs (24).

20

## 2. Körper nach Anspruch 1, bei dem

- zwischen dem ersten Bereich (24) und der Diamantschicht (30) eine poröse Zone (26) angeordnet ist, in der Hartstoffpartikel (20) frei von Bindermaterial (22) sind.

25

## 3. Körper nach Anspruch 2, bei dem

- die poröse Zone (26) eine mittlere Dicke von 3 – 7 µm aufweist.

30

## 4. Körper nach Anspruch 2 oder 3, bei dem

- die poröse Zone (26) eine mittlere Dicke d aufweist,
- und das Tiefenprofil des Übergangsbereiches des ersten Bereiches (24) eine mittlere Rauhtiefe Rz und eine maximale Rauhtiefe Rmax aufweist
- wobei d kleiner oder gleich Rmax ist,
- und bevorzugt d kleiner oder gleich Rz ist.

35

5. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
  - das Substratmaterial WC-Hartstoffpartikel (20) enthält und einen Co-haltigen Binder (22),
  - wobei die Korngröße der Hartstoffpartikel (20) weniger als 0,8 µm beträgt, bevorzugt weniger als 0,5 µm.
6. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
  - das Bindermaterial (22) 3 bis 12 %, bevorzugt mehr als 6 %, besonders bevorzugt 8 bis 10 % Cobalt enthält.
7. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
  - der Übergangsbereich des ersten Bereiches (24) eine mittlere Rauhtiefe Rz von 1 bis 20 µm, bevorzugt 2 bis 10 µm, besonders bevorzugt 3 bis 7 µm aufweist.
8. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
  - die mittlere Rauhtiefe Rz des Übergangsbereiches des ersten Bereichs (24) größer ist als die Korngröße des Hartmetalls, bevorzugt mehr als das fünffache der Korngröße des Hartmetalls beträgt.
9. Verfahren zur Beschichtung eines Substratmaterials (10) mit einer Diamantschicht (30), wobei das Substratmaterial Hartstoffpartikel (20) und Bindermaterial (22) umfaßt, bei dem
  - in einem ersten Schritt eine Bindermaterial-selektive Ätzung durchgeführt wird,
  - in einem zweiten Schritt eine Hartstoff-selektive Ätzung durchgeführt wird,
  - in einem dritten Schritt eine Bindermaterial-selektive Ätzung durchgeführt wird,
  - und danach das Substrat (10) mit einer Diamantschicht (30) beschichtet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem
  - die im dritten Schritt durchgeführte Ätzung eine geringere Ätztiefe hat als die im ersten Schritt durchgeführte Ätzung.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, bei dem
  - im ersten Schritt in einer Randzone (12) des Substrats (10) das Bindermaterial

- (22) entfernt wird,
- im zweiten Schritt in der Randzone (12) Hartstoffpartikel (20) vollständig entfernt werden, so daß ein Oberflächenprofil mit Erhebungen (16) und Vertiefungen (18) entsteht,
  - 5 - und im dritten Schritt eine Bindermaterial-Anreicherung an der Oberfläche entfernt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei dem
- im zweiten Schritt die Ätzung mit einer der folgenden Chemikalien durchgeführt wird: Mischungen aus Kaliumpermanganat und Natronlauge, Mischungen aus Blutlaugensalz und Natronlauge, Natronlauge, Kalilauge und/oder Natriumcarbonat.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, bei dem
- im dritten Schritt die Ätzung als elektrochemisches Ätzen mit Schwefelsäure und/oder Salzsäure durchgeführt wird,
  - oder als chemische Ätzung mit HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
14. Verfahren zur Beschichtung eines Substratmaterials (10) mit einer Diamantschicht 20 (30), wobei das Substratmaterial (10) Hartstoffpartikel (20) und umgebendes Bindermaterial (22) umfaßt, bei dem
- in einem ersten Schritt eine selektive Ätzung des Bindermaterials (22) durchgeführt wird,
  - in einem anschließenden mechanischen Entfernungsschritt Hartstoffpartikel 25 (20) durch ein Strahlverfahren mit Strahlpartikeln entfernt werden,
  - und danach das Substrat (10) mit einer Diamantschicht (30) beschichtet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem
- nach dem mechanischen Entfernungsschritt ein Bindermaterial-selektiver Ätzschritt durchgeführt wird.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, bei dem
- vor der Beschichtung ein Reinigungsschritt durchgeführt wird.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 - 16, bei dem

17

- die Strahlpartikel aus SiC bestehen und eine Korngröße von weniger als 100 µm aufweisen.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, bei dem
- im ersten Schritt eine mittlere Ätztiefe von 1 bis 20 µm, bevorzugt 2 bis 10 µm, besonders bevorzugt 3 bis 7 µm erreicht wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18, bei dem
- im ersten Schritt die Ätzung mit einer der folgenden Chemikalien durchgeführt wird: HCl, HNO<sub>3</sub>, Mischungen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Mischungen aus HCl und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 19, bei dem
- die Diamantschicht (30) mittels CVD aufgebracht wird.

15

- 1/4 -

Fig. 1

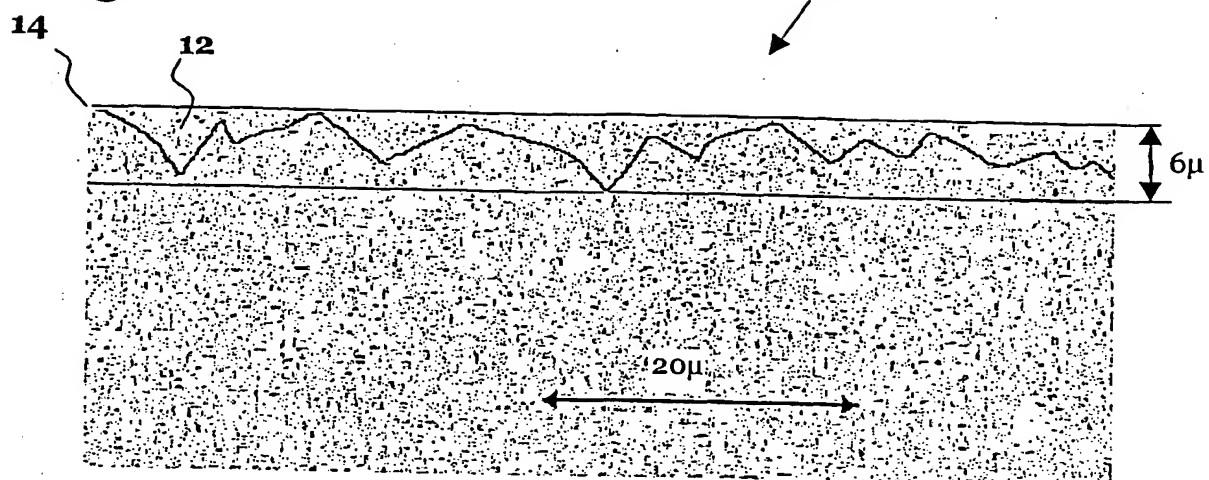
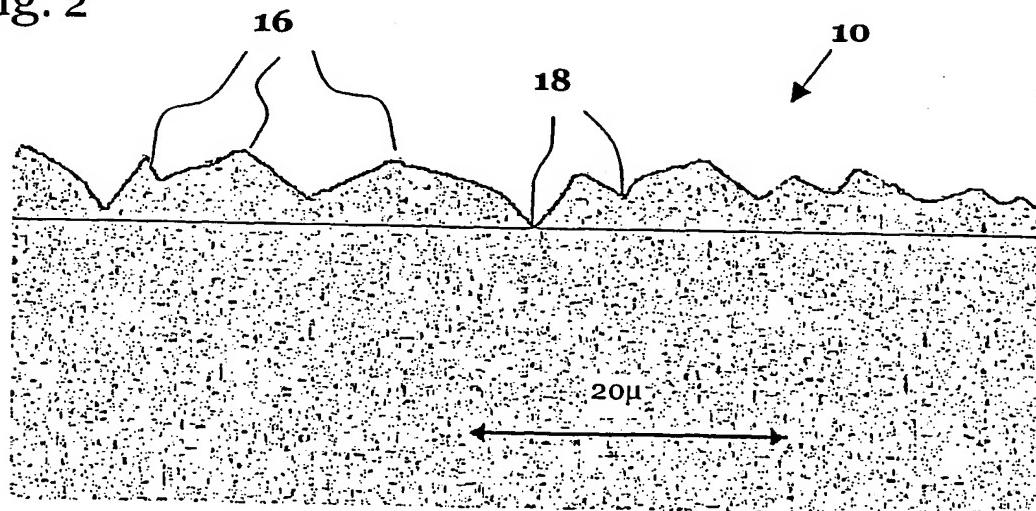
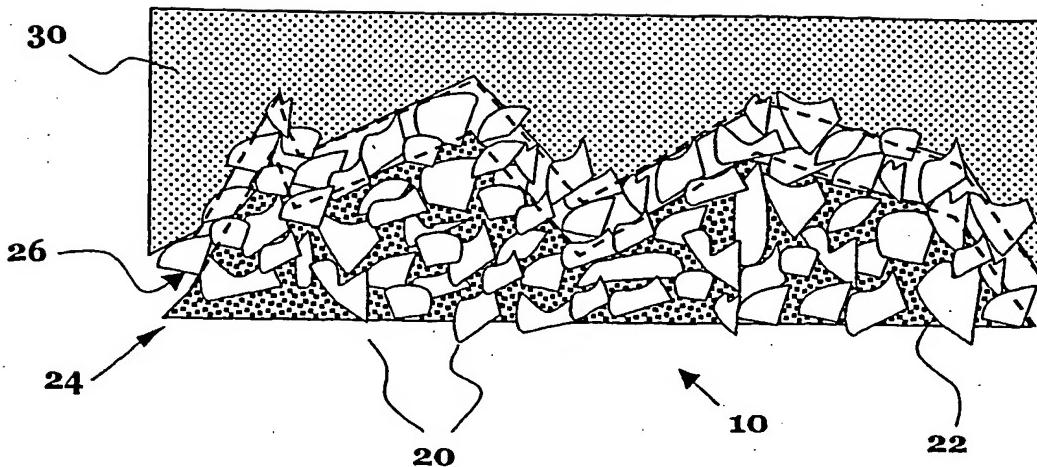


Fig. 2

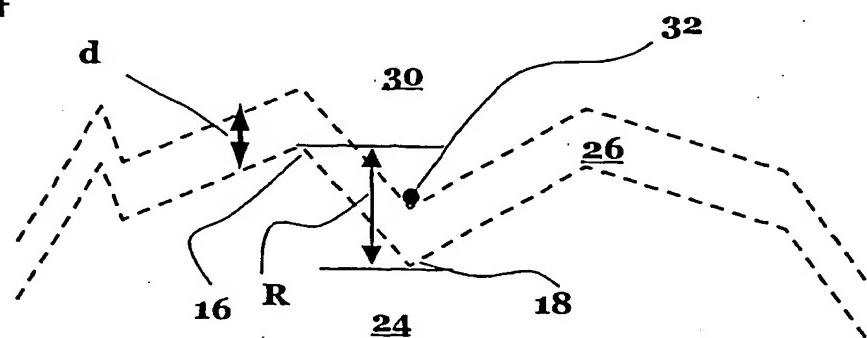


- 2/4 -

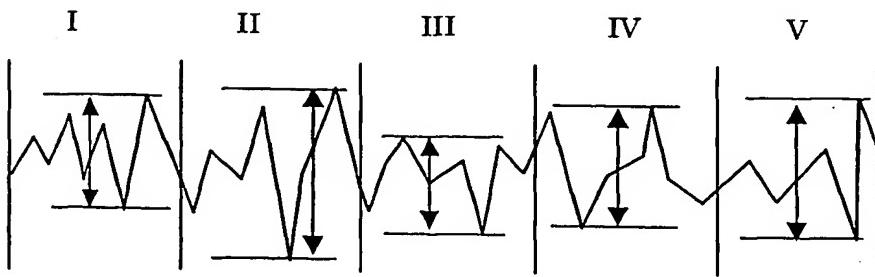
**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 4a**



- 3/4 -

Fig. 5

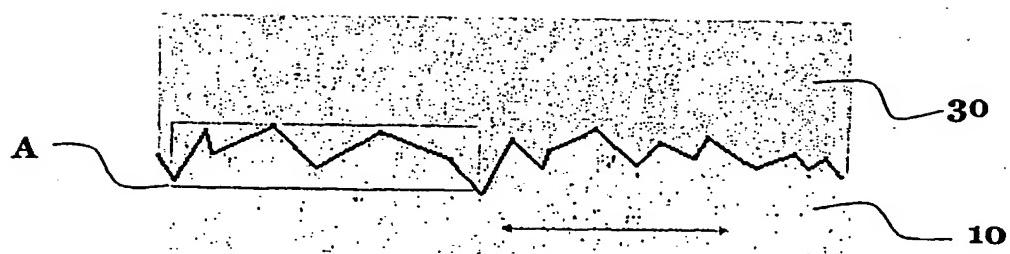
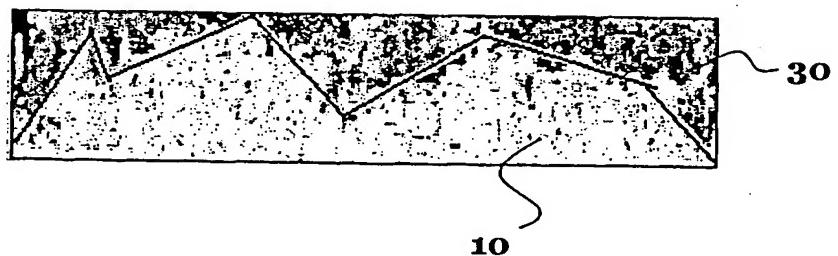


Fig. 5a



- 4/4 -

Fig. 6

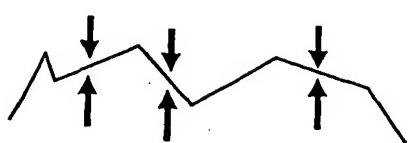


Fig. 7

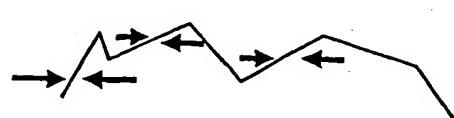
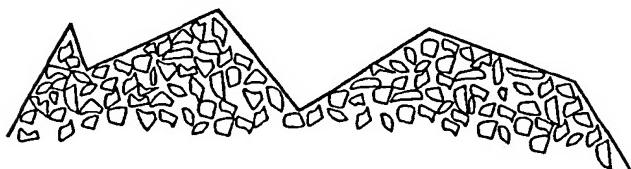


Fig. 8



Fig. 9



## INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10735

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C16/02 C23C16/27 C23C30/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 560 839 A (BENNETT STEPHEN L ET AL) 1. Oktober 1996 (1996-10-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 1-40 Spalte 6, Zeile 1-55 ----	1-20
Y	EP 0 519 587 A (CRYSTALLUME) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) Spalte 3, Zeile 14-30 Spalte 4, Zeile 1-38 ----	1-20
X	US 6 110 240 A (II0 SATOSHI ET AL) 29. August 2000 (2000-08-29)	1-8
A	Spalte 4, Zeile 15 -Spalte 6, Zeile 63 ----	9-20
A	EP 0 984 077 A (NGK SPARK PLUG CO) 8. März 2000 (2000-03-08) das ganze Dokument -----	1-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*V\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
13. Februar 2004	24/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlana 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Joffreau, P-O

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/10735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5560839	A	01-10-1996	DE US	19522372 A1 5713133 A		11-01-1996 03-02-1998
EP 0519587	A	23-12-1992	US AT DE DE EP JP US	5236740 A 141654 T 69212913 D1 69212913 T2 0519587 A1 5179450 A 5567526 A		17-08-1993 15-09-1996 26-09-1996 03-04-1997 23-12-1992 20-07-1993 22-10-1996
US 6110240	A	29-08-2000	JP EP	10310494 A 0864668 A1		24-11-1998 16-09-1998
EP 0984077	A	08-03-2000	EP JP US	0984077 A2 2000144451 A 6387502 B1		08-03-2000 26-05-2000 14-05-2002

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>08068.2</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 03/10735</b>	Internationales Anmeldedatum ( <i>Tag/Monat/Jahr</i> ) <b>26.09.2003</b>	Prioritätsdatum ( <i>Tag/Monat/Jahr</i> ) <b>27.09.2002</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C23C16/02</b>		
Anmelder <b>CEMECON AG et al.</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfasst insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  <input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:  I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Bescheids II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>27.04.2004</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>02.12.2004</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Joffreau, P-O Tel. +49 89 2399-8451



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/10735

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

### Beschreibung, Seiten

1-13 in der ursprünglich eingereichten Fassung

### Ansprüche, Nr.

1-18 eingegangen am 29.05.2004 mit Schreiben vom 28.05.2004

### Zeichnungen, Blätter

1-4 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/10735

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).  
*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung  
Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-18  
Nein: Ansprüche  
Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1-18  
Nein: Ansprüche  
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-18  
Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- 1). Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:  

D1: US-A-5 560 839 (Bennett Stephen L et al) 1. Oktober 1996 (1996-10-01)  
D2: EP-A-0 519 587 (Crystallume) 23. Dezember 1992 (1992-12-23)  
D3: US-A-6 110 240 (Iio Satoshi et al) 29. August 2000 (2000-08-29)
- 2). Die Erfingung betrifft einen beschichteten Körper sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines Körpers.
- 3). Das Dokument **D3**, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (vgl. Spalte 4, Zeile 15 bis Spalte 6, Zeile 63) ein diamantbeschichtetes Werkzeug, von dem sich der Gegenstand des Anspruchs 1 dadurch unterscheidet, daß zwischen dem Bereich intakten Substratmaterials und der Diamantschicht eine poröze Zone angeordnet ist, in der Harstoffpartikel frei von Bindematerial sind, ein intaktes Harstoffpartikel-Gerüst bilden und nicht an den Korngrenzen durch Ätzung geschwächt sind.

Dieser Unterschied führt zu einer Verbesserung der Belastbarkeit des beschichteten Körpers und ist aus keinem der im internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente, weder einzeln betrachtet noch in einer Zusammenschau, bekannt.

Anspruch 1 erfüllt deshalb die in Artikeln 33(2) und 33(3) PCT genannten Kriterien.

- 4). Die Ansprüche 2-7 sind vom Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.
- 5). Das Dokument **D2**, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (vgl. Spalte 3, Zeile 14-30; Spalte 4, Zeile 1-38) ein Verfahren zur Beschichtung eines Substratmaterials, von dem sich der Gegenstand des Anspruchs 8 dadurch unterscheidet, daß in einem dritten Schritt eine bindematerial-

selektive Ätzung durchgeführt, wobei eine Bindermaterial-Anreicherung an der Oberfläche entfernt wird.

Dieser Unterschied im Verfahren führt zu einer Verbesserung der Belastbarkeit des beschichteten Körpers und ist aus keinem der im internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente, weder einzeln betrachtet noch in einer Zusammenschau, bekannt.

Anspruch 8 erfüllt deshalb die in Artikeln 33(2) und 33(3) PCT genannten Kriterien.

- 6). Die Ansprüche 9-11 sind vom Anspruch 8 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erforderliche Tätigkeit.
- 7). Das Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (vgl. Spalte 5, Zeile 1-40; Spalte 6, Zeile 1-55) ein Verfahren zur Beschichtung eines Substratmaterials, von dem sich der Gegenstand des Anspruchs 12 dadurch unterscheidet, daß in einem zweiten Schritt ein mechanischer Entfernungsschritt durchgeführt wird, wobei die Harstoffpartikel entfernt werden.

Dieser Unterschied im Verfahren führt zu einer Verbesserung der Belastbarkeit des beschichteten Körpers und ist aus keinem der im internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente, weder einzeln betrachtet noch in einer Zusammenschau, bekannt.

Anspruch 12 erfüllt deshalb die in Artikeln 33(2) und 33(3) PCT genannten Kriterien.

- 8). Die Ansprüche 13-18 sind vom Anspruch 8 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erforderliche Tätigkeit.

- 1 -

PCT/EP03/10735 (08068.2)

**Ansprüche**

5

## 1. Körper mit

- einem Substrat (10) aus einem Hartmetall oder Cermet, bestehend aus Hartstoffpartikeln (20) und Bindermaterial (22),
- und einer Diamantschicht (30),
- 10 - wobei die Diamantschicht (30) über einem ersten Bereich (24) intakten Substratmaterials angeordnet ist, in dem Hartstoffpartikel (20) von Bindermaterial (22) umgeben sind,
- wobei der der Diamantschicht (30) zugewandte Übergangsbereich des ersten Bereiches (24) ein Tiefenprofil mit Vertiefungen (18) und Erhebungen (16) aufweist,
- 15 - und wobei die Diamantschicht (30) mit dem Substratmaterial (10) verklammert ist, so daß Teile (32) der Diamantschicht (30) tiefer im Substrat (10) angeordnet sind als Erhebungen (16) des ersten Bereichs (24),

15

20

dadurch gekennzeichnet, daß

- zwischen dem ersten Bereich (24) und der Diamantschicht (30) eine poröse Zone (26) angeordnet ist, in der Hartstoffpartikel (20) frei von Bindermaterial (22) sind,
- 25 - wobei die Hartstoffpartikel (20) in der porösen Zone ein intaktes Hartstoffpartikel-Gerüst bilden und nicht an den Korngrenzen durch Ätzung geschwächt sind.

25

## 2. Körper nach Anspruch 1, bei dem

30

- die poröse Zone (26) eine mittlere Dicke von 3 – 7 µm aufweist.

3. Körper nach **einem der vorangehenden Ansprüche**, bei dem

- die poröse Zone (26) eine mittlere Dicke d aufweist,
- und das Tiefenprofil des Übergangsbereiches des ersten Bereiches (24) eine

- 2 -

mittlere Rauhtiefe Rz und eine maximale Rauhtiefe Rmax aufweist

- wobei d kleiner oder gleich Rmax ist,
- und bevorzugt d kleiner oder gleich Rz ist.

5 4. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- das Substratmaterial WC-Hartstoffpartikel (20) enthält und einen Co-haltigen Binder (22),
- wobei die Korngröße der Hartstoffpartikel (20) weniger als 0,8 µm beträgt, bevorzugt weniger als 0,5 µm.

10

5.. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- das Bindermaterial (22) 3 bis 12 %, bevorzugt mehr als 6 %, besonders bevorzugt 8 bis 10 % Cobalt enthält.

15

6. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- der Übergangsbereich des ersten Bereiches (24) eine mittlere Rauhtiefe Rz von 1 bis 20 µm, bevorzugt 2 bis 10 µm, besonders bevorzugt 3 bis 7 µm aufweist.

7. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- 20
- die mittlere Rauhtiefe Rz des Übergangsbereiches des ersten Bereichs (24) größer ist als die Korngröße des Hartmetalls, bevorzugt mehr als das fünffache der Korngröße des Hartmetalls beträgt.

8. Verfahren zur Beschichtung eines Substratmaterials (10) mit einer Diamantschicht

- 25
- (30), wobei das Substratmaterial Hartstoffpartikel (20) und Bindermaterial (22) umfaßt, bei dem

- 30
- in einem ersten Schritt eine Bindermaterial-selektive Ätzung durchgeführt wird, **wobei in einer Randzone (12) des Substrats (10) das Bindermaterial (22) entfernt wird**,
  - in einem zweiten Schritt eine Hartstoff-selektive Ätzung durchgeführt wird, **wobei in der Randzone (12) Hartstoffpartikel (20) vollständig entfernt werden, so daß ein Oberflächenprofil mit Erhebungen (16) und Vertiefungen (18) entsteht**

- 3 -

- in einem dritten Schritt eine Bindermaterial-selektive Ätzung durchgeführt wird, wobei eine **Bindermaterial-Anreicherung an der Oberfläche entfernt wird**.
- und danach das Substrat (10) mit einer Diamantschicht (30) beschichtet wird.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem

- die im dritten Schritt durchgeführte Ätzung eine geringere Ätztiefe hat als die im ersten Schritt durchgeführte Ätzung.

10 10.

Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, bei dem

- im zweiten Schritt die Ätzung mit einer der folgenden Chemikalien durchgeführt wird: Mischungen aus Kaliumpermanganat und Natronlauge, Mischungen aus Blutlaugensalz und Natronlauge, Natronlauge, Kalilauge und/oder Natriumcarbonat.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem

- im dritten Schritt die Ätzung als elektrochemisches Ätzen mit Schwefelsäure und/oder Salzsäure durchgeführt wird,
- oder als chemische Ätzung mit HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

20

12. Verfahren zur Beschichtung eines Substratmaterials (10) mit einer Diamantschicht (30), wobei das Substratmaterial (10) Hartstoffpartikel (20) und umgebendes Bindermaterial (22) umfaßt, bei dem

- in einem ersten Schritt eine selektive Ätzung des Bindermaterials (22) durchgeführt wird,
- in einem anschließenden mechanischen Entfernungsschritt Hartstoffpartikel (20) durch ein Strahlverfahren mit Strahlpartikeln entfernt werden,
- und danach das Substrat (10) mit einer Diamantschicht (30) beschichtet wird.

25

30 13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem

- nach dem mechanischen Entfernungsschritt ein Bindermaterial-selektiver Ätzschritt durchgeführt wird.

- 4 -

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem
  - vor der Beschichtung ein Reinigungsschritt durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12-14, bei dem
  - die Strahlpunkte aus SiC bestehen und eine Korngröße von weniger als 100 µm aufweisen.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, bei dem
  - im ersten Schritt eine mittlere Ätztiefe von 1 bis 20 µm, bevorzugt 2 bis 10 µm, besonders bevorzugt 3 bis 7 µm erreicht wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16, bei dem
  - im ersten Schritt die Ätzung mit einer der folgenden Chemikalien durchgeführt wird: HCl, HNO<sub>3</sub>, Mischungen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Mischungen aus HCl und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17, bei dem
  - die Diamantschicht (30) mittels CVD aufgebracht wird.

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**